

===== WPI =====

TI - Aq. binder compsn. for glass fibre - contains aq. copolymer dispersion and organic silicon cpd.

AB - J60155763 Compsn. contains (I) aq. copolymer dispersion and (II) organic silicon cpd. in a ratio of 100:0.1 to 40 by wt.

- (I) is prepd. by emulsion polymerisation in an aq. medium of a monomer mixt. consisting of (A) 0.1 to 40 wt% of organic silicon monomer having polymerisable unsatd. gp. and hydrolysable gp. linked directly to Si in the molecule, (B) 1 to 30 wt% of polymerisable unsatd. carboxylic acid, (C) 50 to 98.9 wt% of (meth)acrylic acid alkyl ester with 1-18C alkyl gp. and (D) 0 to 40 wt% of other polymerisable monomers, followed, when necessary, by addn. of basic substance. (II) has hydrolysable gp. linked directly to Si. It includes amino-alkyl alkoxysilane, epoxy alkyl alkoxysilane, mercaptoalkyl alkoxy-silane, tetraalkoxysilane hydrosilane cpd. etc.

- ADVANTAGE - The binder compsn. has strong adhesion to glass fibre and good resistance to water, acid and discolouration.(0/0)

PN - JP60155763 A 19850815 DW198539 012pp

PR - JP19840010251 19840125

PA - (JAPC) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

MC - A04-A A04-F01 A12-B05 F02-C02B1 F03-E01 F05-A06 L01-F03

DC - A87 F06 L01

IC - C03C25/02 ;D04H1/58 ;D06M13/50 ;D06M15/26 ;D21H3/38 ;D21H5/18

AN - 1985-239646 [39]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-155763

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)8月15日
D 04 H 1/58		7199-4L	
C 03 C 25/02		Z-8017-4G	
D 21 H 3/38	1 0 1	7921-4L	
		7921-4L	
// D 06 M 13/50		6768-4L	
		6768-4L	
D 21 H 5/18		7921-4L	審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 水系ガラス繊維用バインダー

⑯ 特 願 昭59-10251

⑰ 出 願 昭59(1984)1月25日

⑱ 発 明 者	泉 林 益 次	西宮市一ヶ谷町6番4号
⑱ 発 明 者	相 良 昌 則	高槻市津之江北町32番18号
⑱ 発 明 者	川 村 清	大阪府三島郡島本町若山台2丁目3番33-301
⑲ 出 願 人	日本触媒化学工業株式 会社	大阪市東区高麗橋5丁目1番地
⑳ 代 理 人	山 口 剛 男	

明 細 書

1. 発明の名称

水系ガラス繊維用バインダー

2. 特許請求の範囲

1. 分子中に重合性不飽和基と珪素原子に直結する加水分解性基とを有する有機珪素単量体 (A) 0.1~40重量%、重合性不飽和カルボン酸 (B) 1~30重量%、炭素数1~18個のアルキル基を有する (メタ)アクリル酸アルキルエステル (C) 50~98.9重量%およびその他の重合性単量体 (D) 0~40重量% (但し、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計は100重量%である。) からなる単量体混合物を水性媒体中で乳化重合したのち塩基性物質を加えるかまたは加えずして得られた水性共重合体分散液 (I) と珪素原子に直結する加水分解性基を有する有機珪素化合物 (II) とを含有することを特徴とする水系ガラス繊維用バインダー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス繊維の不織布、紙あるいはガラス繊維束を製造する際に有用であり、ガラスに対する接着性、耐水性、耐酸性、耐変色性、耐久性等優れた水系のガラス繊維用バインダーに関するものである。

従来、ガラス繊維のバインダーとしては、ゼラチン、デンプン、CMCなどの水溶性樹脂；酢酸ビニル、アクリル酸エステルなどの共重合体エマルション；エポキシ樹脂；フェノール樹脂などが使用されてきた。これらの内、水溶性樹脂は、耐水性と耐酸性に劣るため例えば鉛蓄電池のセパレータに用いられるガラスマット又はガラスペーパーのバインダーとして使用された場合バインダーが容易に硫酸液に溶出して接着力を失ない、又、硫酸液を汚染する原因ともなるものである。酢酸ビニル系エマルションは、耐変色性に劣るため例えばガラス繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP) に用いられるチロップドストランドの集束剤として使用した場合、チロップドストランドを加熱溶融さ

れた樹脂に嵌込む際に熱によつてチoppドストランドが変色を起こす欠点があり、又、耐水性も劣るものである。アクリル酸エステル系エマルションは、ガラスに対する接着性が充分でなく、例えばチoppドストランドの集束剤として使用された場合、集束力が弱いためにチoppドストランドが割れる傾向が強く、又、ガラスペーパーやガラスマットのバインダーとしても接着力が不足で硬度や強度が低いという欠点を有している。又、エポキシ樹脂やフェノール樹脂なども樹脂自体に着色があつたり、熱や光によつて変色しやすい欠点を有している。

本発明者らは、ガラスに対する接着力が強く、耐水性、耐酸性に優れ、着色、変色の少ないバインダーの開発を目的として研究を重ねた結果、(メタ)アクリル酸のアルキルエステルを主成分とする乳化重合によつて得られる共重合体であつて、かつ、該共重合体中に特定構造の有機珪素基とカルボキシル基とを有するものが、ガラス繊維のバインダーとして優れた性質を示すことを見出し、

先に特許出願した。その後、更に研究を続けた結果、前記バインダーはガラスに対する密着性、耐水性、耐酸性、耐熱性、耐候性に優れるという特長を有するが、製造後長期(例えば1年間)の保存期間を経過した後に使用すると、製造後比較的早期に使用したときに比べ、ガラスに対する密着性、耐水性が劣る場合があることが明らかとなつた。この欠点を克服するため鋭意研究を重ねた結果、特定構造の有機珪素化合物を併用することにより上記欠点を改良し得ることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、分子中に重合性不飽和基と珪素原子に直結する加水分解性基とを有する有機珪素単量体(A)0.1~40重量%、重合性不飽和カルボン酸(B)1~30重量%、炭素数1~18個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)50~98.9重量%およびその他の重合性単量体(D)0~40重量%(但し、(A)、(B)、(C)および(D)成分の合計は100重量%である。)からなる単量体混合

物を水性媒体中で乳化重合したのち塩基性物質を加えるかまたは加えずして得られた水性共重合体分散液(I)と珪素原子に直結する加水分解性基を有する有機珪素化合物(II)とを含有することとを特徴とする水系ガラス繊維用バインダーを提供するものである。

本発明に於いて使用する有機珪素単量体(A)は分子中に少なくとも1個の重合性不飽和基と少なくとも1個の加水分解性基が直結した珪素原子とを有する化合物であり、乳化重合の過程又はそれ以後の過程に於いて、珪素原子に直結する加水分解性基の一部または全部が加水分解を受けてシラノール基を発生し、これがガラスとの間で共有結合を形成することにより、ガラスに対する強力な接着力を発揮するものである。有機珪素単量体(A)としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、γ-(メタ)

アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、N-B-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロルシランなどを挙げることができ、これらの群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明においては、有機珪素単量体(A)を単量体混合物中0.1~40重量%の割合、より好ましくは0.1~20重量%の割合で

使用する。有機珪素単量体(A)が0.1重量%未満では、ガラスに対する接着力が弱く、耐水性、耐酸性も不十分なものしか得られず、また40重量%を超えて多量としても、本発明の範囲内の場合に比べて接着力が向上せず、逆に乳化重合の不安定化、バインダー価格の上昇などの欠点が現われるので好ましくない。

重合性不飽和カルボン酸(B)は、分子中にカルボキシ基を1個以上有するものが用いられ、前記有機珪素単量体(A)と共にガラスに対する接着力を向上させ、かつ水性共重合体分散液の凍結安定性、機械的安定性、化学的安定性の向上に寄与し、又、塩基性物質を適量加えることにより水性共重合体分散液の粘度を所望の範囲に調節することを可能にする作用を有する。重合性不飽和カルボン酸(B)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの如き不飽和一塩基性酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの如き不飽和二塩基性酸；炭素数1～17個のアルキルアルコールと不飽和二塩基性酸のモノエス

テル化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールの如き2価アルコールとメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコールの如き低級1価アルコールとのモノエーテルと不飽和二塩基性酸とのモノエステル化合物などを挙げることができ、これらの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明において、重合性不飽和カルボン酸(B)は、重合性単量体混合物中1～30重量%の割合で使用する。重合性不飽和カルボン酸(B)の割合が1重量%未満の場合は、接着性改良効果や水性共重合体分散液の各種安定性改良効果が充分ではなく、また30重量%を超えて多量とすると、バインダーの耐水性、耐酸性が不良となる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)は、炭素数1～18個のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの中の1種又は2種以上が用いられ、本発明で他の成分とともに用いられることによりバ

インダーの熱または光により着色の防止や長期に亘る耐久性を向上させる効果を有している。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)は、炭素数1～18個の直鎖状もしくは分枝状脂肪族アルキルアルコール又は脂環式アルキルアルコールとアクリル酸もしくはメタクリル酸とのエステル化合物であり、例えば、アクリル酸もしくはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアシルあるいはシクロヘキシルエステルなどを挙げる事ができ、これらの群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

本発明において(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)は、単量体混合物中50～98.9重量%の割合で使用する。(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)の割合が50重量%未満の場合はバインダーの耐変色性、耐久性、耐水性、耐酸性が不良となる。

本発明においては、必要に応じて単量体混合物

中40重量%以下の割合で重合性単量体(D)を使用してもよい。重合性単量体(D)としては例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリプロピレングリコールとのモノもしくはジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリエチレングリコールとのモノもしくはジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコールなどの2価アルコールとのジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とトリメチロールプロパンとのトリエステル、スチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、(メタ)アクリルアミド、

メチロール化(メタ)アクリルアミド、炭素数1~4個のアルコキシメチロール化(メタ)アクリルアミドなどを挙げることができ、これらの群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

重合性単量体(D)の割合を40重量%を超えて多量とすると、該単量体(D)として用いられる単量体によつてはバインダーの耐変色性、耐久性、耐水性、耐酸性が不良となることがある。

本発明では、有機珪素単量体(A)、重合性不飽和カルボン酸(B)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)および必要に応じて重合性単量体(D)を水性媒体中で乳化重合する。ガラス繊維のバインダーとしては必ずしも水性媒体を用いる必要はないが、火災防止、作業環境の改善等の見地からは、有機溶剤性媒体より水性媒体を用いる方が好ましい。従つて、本発明で水性共重合体分散液を得る方法としては、有機溶剤の存在下又は不存在下で重合反応を行つて重合体を得た後これを水中に分散させる方法もあるが、前記の如

く火災防止や作業環境の改善の見地、製造工程の簡略化、所要時間の短縮および水性共重合体分散液の安定性の点から水性媒体中での乳化重合によるのが最適の方法である。

乳化重合は、単量体滴下法、プレエマルション法あるいはそれらの方法の組合せなど公知の方法を利用することができる。更に、単量体混合物を2組以上の組に分割する多段階重合法をとることもでき、その際それぞれ分割された組の単量体混合物組成は同一にしてもよく異つてもよい。このような多段階重合法によれば、本発明の特長をよりよく発揮できる場合がある。すなわち、例えば2段階重合法において、有機珪素単量体(A)及び重合性不飽和カルボン酸(B)を2段目の単量体混合物中にのみ存在させることにより、該単量体(A)及び該不飽和カルボン酸(B)が水性共重合体分散液の分散粒子内部にとり込まれることなく分散粒子表面附近に分布し、ガラスに対する接着力がより向上したガラス繊維用バインダーを得ることができる。

乳化重合において、使用する乳化剤としては、従来公知のアニオン性、カチオン性、ノニオン性の乳化剤あるいは高分子乳化剤を使用すればよく、例えばナトリウムドデシルサルフェート、アンモニウムドデシルサルフェート、ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート、スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムラウレート、高アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホホク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルアールサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレン重合体、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)

アクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、これらの群より選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。乳化剤の使用量については特に制限はないが、余り多量に使用するとバインダーの耐水性が劣化する傾向があるので、単量体混合物量に対して10重量%以下の量を用いるのが好ましく、より好ましくは5重量%以下の量を用いるのがよい。

重合触媒としては、乳化重合において通常使用されているもの、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硼酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、過酢酸、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)又はそのアルカリ金属塩などの如きラジカル生成性重合開始剤を使用することができ、その使用量は単量体混合物に対して0.01~3重量%

の範囲とすればよい。そして、過酸化物を使用する場合に重合速度を増大させたり反応温度を低下させる必要があれば、過酸化物とアスコルビン酸、可溶性亜硫酸塩、ヒドロサルファイト、チオ硫酸塩、スルホン硫酸塩、硫酸第1鉄などを組合せてレドックス系として使用することができる。

重合温度は30～90℃の範囲とするのが好ましく、また乳化重合技術において慣用の添加剤、例えばキレート化剤、緩衝剤、鉄酸又は有機酸の塩、PH規制助剤などを使用することも自由である。このようにして乳化重合を行つたのち、そのままガラス繊維用バインダーの主成分としての水性共重合体分散液(I)として用いることもできるが、塩基性物質を加えてPHを高くすることにより水性共重合体分散液(I)の凍結安定性、機械的安定性、化学的安定性を向上させることができ、またガラスに対する接着性が向上する場合もあるので、通常PHが5以上になるよう塩基性物質を加えるのが好ましい。塩基性物質としては、例えばアンモニア、エチルアミン、ジエチルアミ

ン、トリエチルアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、苛性ソーダ、苛性カリなどを使用することができる。

このようにして得られた水性共重合体分散液(I)は、製造後比較的早期に使用する場合にこれ単独で用いてもガラス繊維用バインダーとして優れた性能を発揮するが、製造後長期間に亘つて保存された場合、バインダーとしての性能、特に密着性、耐水性が劣化することがある。このように性能の劣化した水性共重合体分散液(I)に対して有機珪素化合物(II)を併用し、本発明の水系ガラス繊維用バインダーとすることにより、製造直後に於て示したのと同等のバインダーとしての優れた諸性能を回復することができる。有機珪素化合物(II)は、使用に際して水性共重合体分散液(I)と混合してもよく、あるいは予め混合しておいてもよいが、配合後はできるだけ早期に使用の方が優れた効果が発揮される。

本発明に於て使用する有機珪素化合物(II)は、

分子中に珪素原子に直接する加水分解性基を有する化合物である。有機珪素化合物(II)としては、前記の有機珪素単量体(A)がそのまま使用できる他、例えば、アミノメチルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチルアミノメチルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルプロピル)エチレンジアミンなどの如きアミノアルキルアルコキシシラン；γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランなどの如きエポキシアルキルアルコキシシラン；γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどの如きメルカプトアルキルアルコキシシラン；メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケート

などの如きテトラアルコキシシラン；メチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの如き、アルキルトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどの如きジアルキルジアルコキシシラン；γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、β,β,3-トリクロロプロピルトリエトキシシランなどの如きハロゲン化アルキルアルコキシシラン；メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシランなどの如きアルキルアシロキシシラン；トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどの如きヒドロシラン化合物などを挙げることができる。これらの群より選ばれた1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明においては、有機珪素化合物(II)は水性共重合体分散液(I)100重量部に対して0.1～40重量部使用することが好ましい。

添加量が0.1重量部未満では、密着性、耐水性の改良効果が少なく、40重量部を越えて多量と

しても使用量に見合った性能の向上が見られない。有機珪素化合物(Ⅱ)は、配合に先だつて必要であれば水又はその他の溶剤で希釈しても良い。

水性共重合体分散液(Ⅰ)と有機珪素化合物(Ⅱ)とは、これらを混合したものをそのままガラス繊維用バインダーとして用いることもできるが、その他に公知の粘度調節剤、カップリング剤、潤滑剤、撥水剤、架橋剤、帯電防止剤などを加えることができる。また、適宜希釈することもできる。

本発明の水系ガラス繊維用バインダーは、有機珪素単量体(A)、重合性不飽和カルボン酸(B)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)および重合性単量体(D)から導かれた水性共重合体分散液(Ⅰ)と有機珪素化合物(Ⅱ)とを含有しているために、ガラスに対する接着性、耐水性、耐酸性、耐変色性に優れ、更に、水性分散液であるため火災や環境汚染などの心配がないなどの優れた特長を有しており、各種ガラス繊維製品の製造に極めて有効に利用できるものである。そして、例えば展開されたガラス繊維ウェブにスプレーコ

ーティング、シャワーコーティング、ディフビング等の手段により付着させた後乾燥することによつてガラスマツトを製造することができ、得られたガラスマツトは硬度、強度、耐酸性に優れているため、例えば鉛蓄電池のセパレーターとして使用された場合非常に優れた性能を示す。本発明の水系ガラス繊維用バインダーは、又、バインダーを含むガラス繊維分散液から抄紙工程を経ることによるガラスペーパーの製造に利用することができ、得られたガラスペーパーは、強度、耐水性、耐酸性、耐変色性、耐久性に優れているため、鉛蓄電池のセパレーター、エアフィルター、プリント配線基板等に有効に使用される。さらに、本発明のガラス繊維用バインダーは、チョップドストランド、ロービング、ヤーンなどの製造における集束剤として利用することができる。例えば、チョップドストランドの集束剤に使用した場合、ガラス繊維束の割れが少なく、熔融された熱可塑性樹脂に馴染む際にもガラス繊維の着色がなく、ガラス繊維で補強された樹脂の耐久性、耐水性を

向上させ得るなどの特長を有するものである。本発明のガラス繊維用バインダーは、前記以外の各種ガラス繊維製不織布や織布のバインダーとして有効に利用できる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、％は重量％を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

参考例 1

滴下ロート、攪拌機、不活性ガス導入管、温度計及び逆流冷却器を備えたフラスコに水220部、乳化剤としてナトリウムドデシルベンゼンスルホネート1.5部および重合触媒として過硫酸カリウム0.5部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹込みながら75℃に加熱し、攪拌して均一な水溶液とし、ついでそこへ滴下ロートより予め調製しておいたビニルトリエトキシシラン5部、メタクリル酸10部、メタクリル酸メチル55部およびアクリル酸ブチル30部から成る単量体混合物を2時間かけて

滴下した。その後、温度を75℃に保持し、さらに1時間攪拌して乳化重合させ、ついで30℃に冷却し、濃度2.8％のアンモニア水を加えてpHを5.5に調整し、不揮発分30.0％の水性共重合体分散液(Ⅰ)を得た。

参考例 2～5

単量体混合物組成、乳化剤、重合触媒、重合温度、水および塩基性物質を第1表に示した通りとする他は参考例1と同様の操作をくり返して、水性共重合体分散液(2)～(5)を得た。

第1表

水性共重合体分散液	(2)	(3)	(4)	(5)
重合性 単量体 混合物組成 (部)	γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 0.7	γ-メタクリロキシプロピル トリエトキシシラン 2.0	ビニルトリメトキシシラン 7.5	γ-メタクリロキシプロピルトリス(γ-メトキシエトキシ)シラン 15.0
	メタクリル酸 2.0	アクリル酸 5.0	メタクリル酸 20.0	マレイン酸モノメチル 3.0
	メタクリル酸メチル 20.0	イタコン酸 7.0	メタクリル酸メチル 70.0	スチレン 20.0
	アクリル酸エチル 77.3	メタクリル酸メチル 60.0	N-メチロールアクリル アミド 2.5	メタクリル酸メチル 15.0
		アクリル酸エチル 26.0		アクリル酸エチル 47.0
乳 化 剤 (部)	ナトリウムドデシルサルフェート 1.0	ナトリウムドデシルベンゼン スルホネート 2.0	アンモニウムノニルフェニル ポリオキシエチレンスルホネート 3.0	アンモニウムノニルフェニル ポリオキシエチレンスルホネート 5.0
重 合 触 媒 (部)	過硫酸カリウム 0.5	過硫酸カリウム 0.5	過硫酸アンモニウム 0.7	過硫酸アンモニウム 0.8
重合温度(℃)	75	80	75	75
水 (部)	240.0	220.0	220.0	240.0
塩基性化合物	2.8% アンモニア水	2.8% アンモニア水	2.8% アンモニア水	2.8% アンモニア水
P H	7.0	5.5	6.0	6.6
不揮発分(%)	29.8	29.9	30.0	29.7

比較参考例1～5

単量体混合物の組成を第1表に示したように本発明の範囲外とし、水及び塩基性化合物を第1～2表とする他は参考例1と同じ操作をくり返して比較水性共重合体分散液(1)～(5)を得た。

第 1 - 2 表

	水性共重合体分散液 (1)	水性共重合体分散液 (2)	水性共重合体分散液 (3)	水性共重合体分散液 (4)	水性共重合体分散液 (5)
重合性単量体混合物組成(部)	メタクリル酸 120	ビニルトリエトキシシラン 60.0	ビニルトリエトキシシラン 5.0	ビニルトリエトキシシラン 5.0	ビニルトリエトキシシラン 2.0
	メタクリル酸メチル 58.0	メタクリル酸 10.0	メタクリル酸 0.5	メタクリル酸 40.0	メタクリル酸 10.0
	アクリル酸ブチル 30.0	メタクリル酸メチル 15.0	メタクリル酸メチル 65.5	メタクリル酸メチル 26.0	メタクリル酸メチル 23.0
		アクリル酸ブチル 15.0	アクリル酸ブチル 29.0	アクリル酸ブチル 29.0	アクリル酸エチル 10.0
					酢酸ビニル 55.0
水	220	220	235	200	220
塩基性物質	2.8%アンモニア水	-	2.8%アンモニア水	2.8%アンモニア水	2.8%アンモニア水
P H	5.7	-	7.6	5.1	6.1
不揮発分(%)	29.8	-	30.0	29.7	29.7
備 考		重合中に凝集物が多量に発生した。	生成物は凍結安定性が悪く、1回の凍結により凝集した。	生成物は非常に高粘度で取扱いが困難であつた	

実施例 1

参考例 1 で得られた水性共重合体分散液 (1) を、製造直後、室温 6 ヶ月保存後、室温 12 ヶ月保存後の各時点で、性能試験を行つた。更に、6 ヶ月保存後の水性共重合体分散液 (1) 100 部にビニルトリエトキシシラン 3 部を加えてよく混合して得られたバインダー (1-1a) 及び 12 ヶ月保存後の水性共重合体分散液 (1) 100 部にビニルトリエトキシシラン 5 部を加えてよく混合して得られたバインダー (1-1b) についても同じ試験を行つた。これらの性能試験結果を第 2 表に示す。性能試験の方法は下に示す通りである。

1. ガラス板上での密着性試験

試験板の作成：清浄なガラス板に底 16 パーコーターによりバインダーを塗布し、200℃で 2 分間乾燥した。

常態密着性：塗膜上にカッターナイフを用いて 1mm 間隔で 10mm×10mm のゴバン目を切り、セロハンテープを圧着したのち勢いよく剥離

して、ゴバン目の剥離状態を 10 点法で採点した。

10 点(良)→1 点(劣)

耐水密着性：試験板を水道水に 7 日間浸漬し、引上げて 1 分以内に水分を試きとつたのち、上記と同様にして密着性試験を行つた。

2. ガラスマツトの性能試験

試験片の作成：ガラス繊維を交錯させたガラスマツトに、不揮発分 8 % となるように水希釈したのちアンモニア水で P H を約 10.5 に調整したバインダーを含漬し、規定付着量になるよう調整した後 200℃で 2 分間乾燥し、バインダー(不揮発分)の付着量が 15 % のガラスマツトを得た。

か た さ：1mm×12mm の帯状に切断した試験片の両端から 1mm の位置を固定せずに支持し、試験片の中

尖に2gの重りを置き、中央部が低下した凹数を数えた。凹数の小さいものの方が良い(かたい)。

耐酸減量率：試験片を、比重1.26の80℃の希硫酸中に24時間浸漬した時の減量率(%)を測定した。

3. チョップドストランドの性能試験

試験片の作成：不揮発分5%に水で希釈した水性共重合体分散液100部に対して、潤滑剤としてポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル(花王アトラス社製、トウイン80)1.5部を加えて得たバインダー(集束剤液)を用いて常法により長さ6mmのチョップドストランドを得た。

集束性：得られたチョップドストランドの割れの発生程度を肉眼で判定した。

○(割れの発生なし) →

×(割れの発生多い)

耐熱変色性：チョップドストランドを300℃で1分間加熱し、着色の程度を肉眼で判定した。

◎(着色なし) →

×(着色強い)

第2表

	ガラス板	ガラスマウント		チョップドストランド	
	耐水性	かたさ	耐酸減量率	集束性	耐熱変色性
水性共重合体分散液(1)製造直後	10点	6mm	0.6%	○	○
、6ヶ月後	8	9	1.6	△	○
、12ヶ月後	8	10	1.9	×	○
バインダー(1-1a)製造直後	10	5	0.5	○	○
、(1-1b)	10	6	0.6	○	○

実施例2

参考例1で得られた水性共重合体分散液(1)100部にビニルトリエトキシシラン1部を加え、よく混合してバインダー(1-2)を得た。バインダー(1-2)について、製造直後、室温6ヶ月保存後、室温12ヶ月保存後の各時点で実施例1と同様の性能試験を行い、更に、6ヶ月保存後のバインダー(1-2)100部にビニルトリエトキシシラン4部を加えてよく混合して得られたバインダー(1-2a)及び12ヶ月保存後のバインダー(1-2)100部にビニルトリエトキシシラン1.5部を加えてよく混合して得られたバインダー(1-2b)についても同じ試験を行った。試験結果を第3表に示す。

第3表

	ガラス板	ガラスマツト		チヨウブドストランド	
		耐水性	耐水性	耐水性	耐水性
バインダー(1-2) 製造直後	10点	10点	6mm	0.5%	○
、 6ヶ月後	8	6	9	1.4	○
、 12ヶ月後	8	5	9	1.5	○
バインダー(1-2a) 製造直後	10	10	6	0.6	○
、 (1-2b) 、	10	10	5	0.5	○

実施例3

参考例2～5で得られた水性共重合体分散液(2)～(5)について、製造直後及び室温保存6ヶ月後の各時点で実施例1と同様の性能試験を行い、更に、6ヶ月保存後の各水性共重合体分散液に第4表に示した各種有機珪素化合物を加え、よく混合してバインダー(2)～(5)を得、これらについても製造直後に同じ試験を行った。試験結果を第5表に示す。

第4表

バインダー	水性共重合体分散液		有機珪素化合物	
	番 号	量	種 類	量
(2)	(2)	100部	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.7部
(3)	(3)	、	γ-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン	10.0
(4)	(4)	、	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5.0
(5)	(5)	、	エチルシリケート	20.0

第5表

	ガラス板		ガラスマツト		チョップドストランド	
	常態密着性	耐水密着性	かたさ	耐酸減量率	集束性	耐熱変色性
水性共重合体分散液(2)製造直後	10点	9点	7点	0.8%	◎	◎
“(3)”	10	9	5	0.7	○	○
“(4)”	10	10	5	0.4	○	○
“(5)”	10	10	6	0.6	◎	◎
“(2)6ヶ月後	8	7	9	1.2	△	◎
“(3)”	9	4	10	1.9	×	○
“(4)”	10	6	9	1.4	×	○
“(5)”	9	5	8	1.5	○	◎
バインダー(2)製造直後	10	9	7	0.9	◎	○
“(3)”	10	10	5	0.7	○	○
“(4)”	10	10	4	0.5	○	○
“(5)”	10	10	6	0.6	◎	◎

比較例1

比較参考例1～5で得た比較水性共重合体分散液(1)、(3)、(4)及び(5)について、製造直後及び室温保存6ヶ月後の各時点で実施例1と同様の性能試験を行い、更に6ヶ月保存後の各比較水性共重合体分散液100部にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5.0部を加えよく混合して、比較バインダー(1)、(3)、(4)及び(5)を得、これらについても同じ試験を行った。試験結果を第5表に示す。比較水性共重合体分散液(2)は乳化重合に於て多量の凝集物が発生し、実用化不可能であるので性能試験を行わなかった。

第 6 表

	ガラス板		ガラスマント		チヨップドストランド	
	常態密着性	耐水密着性	かたさ	耐酸減量率	集束性	耐熱黄変性
比較水性共重合体分散液(1)製造直後	6 点	2 点	10	1.5 %	×	○
“ (3) “	9	4	9	1.1	△	○
“ (4) “	10	6	8	2.1	○	○
“ (5) “	10	2	7	2.3	○	×
“ (1)6ヶ月後	5	1	13	2.0	×	○
“ (3) “	7	3	12	1.6	×	○
“ (4) “	9	2	10	2.5	△	○
“ (5) “	8	1	8	2.9	×	×
比較バインダー (1)製造直後	5	1	13	2.0	×	○
“ (3) “	8	3	11	1.5	×	○
“ (4) “	9	3	10	2.5	△	○
“ (5) “	9	1	8	2.8	×	×